

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241655

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 4/62  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-043478

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1997

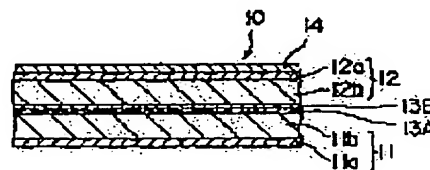
(72)Inventor : OKI SHUNSUKE  
YAMASHITA MASAYA

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with its superior quick discharge characteristic and cycle characteristic.

SOLUTION: This battery comprises an insulation substance particle aggregate layer, wherein a separator 13A and 13B between a positive electrode active material 11b and a negative electrode active material 12b are fixed to at least either one of the positive electrode active material 11b or the negative electrode active material 12b, and this insulation substance particle aggregate layer consists of insulation substance particles exceeding 100m<sup>2</sup>/g in a specific surface area and a binder coupling these insulation substance particles together.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241655

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

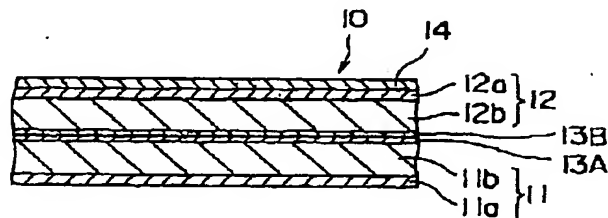
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	F I		
H 0 1 M	2/16		H 0 1 M	2/16	M
	4/02			4/02	B
	4/58			4/58	
	4/62			4/62	Z
	10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)					
(21) 出願番号	特願平9-43478		(71) 出願人	000000033	
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 2 月 27 日			旭化成工業株式会社	
				大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号	
			(72) 発明者	大木 俊介	
				神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号	
				旭化成工業株式会社内	
			(72) 発明者	山下 昌哉	
				神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号	
				旭化成工業株式会社内	

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 急速放電特性およびサイクル特性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質と負極活物質との間のセパレータが、正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定された絶縁性物質粒子集合体層からなり、この絶縁性物質粒子集合体層は、比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  を越える絶縁性物質粒子とこの絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーからなることを特徴とする電池で、好ましくは前記絶縁性物質粒子がゼオライトである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および両極間に介装されたセパレータで構成される電極板積層体を備えた電池において、正極活物質層と負極活物質層との間のセパレータは、正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定された絶縁性物質粒子集合体層からなり、この絶縁性物質粒子集合体層は、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ を越える絶縁性物質粒子とこの絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーからなることを特徴とする電池。

【請求項2】 前記絶縁性物質粒子はゼオライトであることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記正極活物質はリチウムを含有する複合酸化物であり、前記負極はリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであり、電解液は非水溶媒に電解質を溶解させたものであることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、急速放電特性およびサイクル特性に優れた電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に行われている。その電池は、使い切りタイプの一次電池と、充電により繰り返し使用が可能な二次電池に分けることができる。前者の例としては、マンガン電池、アルカリマンガン電池等が挙げられ、改良を加えられながら広範囲に普及している。後者の例としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が挙げられるが、最近では特に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、高電圧、高容量、高出力でありながら重量が軽いという特徴を持っていることにより、大きな市場を築きつつある。

【0003】このようなリチウムイオン二次電池では、一般に、金属箔に正極活物質層が被着された正極シートと金属箔に負極活物質層が被着された負極シートとを、セパレータを挟んで両活物質層が対向するようにして、捲回型、積層型、多数積層型、九十九折り型等の電極板積層体を作製し、電解液と共に密閉容器内に収納している。

【0004】ここで、電解液としては、高電圧を達成するために、水系電解液よりもイオン伝導性に劣る非水系電解液（有機溶媒に電解質を溶解させたもの）を使用しているので、大電流での放電（急速放電特性）に劣るという問題点がある。さらに、リチウムイオン二次電池には電池反応以外の反応（副反応）により生成した副生成物のために、性能が劣化してしまうという問題もある。例えば、電解液中に含まれる $\text{LiPF}_6$ 等の電解質が充放電の際に正極表面で反応することによりフッ化水素酸（HF）が遊離し、このHFが正極活物質であるリチウ

ム複合酸化物を溶解してしまうことが挙げられる。また、このHFが正極活物質中のリチウム（ $\text{Li}$ ）と反応して $\text{Li}$ が消費されてしまうことや、HFが正極集電体であるアルミニウム（ $\text{Al}$ ）箔と反応してフッ化アルミニウム（ $\text{AlF}_3$ ）が生成し、電池の内部抵抗が増大してしまうことも考えられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】これまでに述べたように、現在のリチウムイオン二次電池はその構成材料に起因した問題点が存在する。本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、リチウムイオン二次電池において、急速放電特性に優れ、性能劣化を抑制した電池を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の発明は、正極、負極および両極間に介装されたセパレータで構成される電極板積層体を備えた電池において、正極活物質と負極活物質との間のセパレータは、正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定された絶縁性物質粒子集合体層からなり、この絶縁性物質粒子集合体層は、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ を越える絶縁性物質粒子とこの絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーからなることを特徴とする電池を提供する。

【0007】絶縁性物質粒子の比表面積は、窒素やアルゴン等のガスを利用したBET比表面積決定法等により測定することができる。絶縁性物質粒子集合体層を電極上に固定する方法としては、絶縁性物質粒子とバインダーとを溶媒に分散し、これを正極活物質層および/又は負極活物質層の表面に均一に塗布した後、溶媒を蒸発させる方法がある。

【0008】ここで、絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーの例としては、ラテックス（例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス）、セルロース誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩）、フッ素ゴム（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体）やフッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン）が挙げられ、フッ素系のものが好ましい。

【0009】バインダーの量に関しては、バインダーの絶縁性物質粒子に対する体積比が、 $1/500 \sim 5/3$ になる量を用いることが好ましく、 $1/500 \sim 1/2$ になる量を用いることがより好ましく、 $1/500 \sim 1/5$ になる量を用いることが更に好ましい。バインダーを分散させる溶媒としては、酢酸エチル、2-エトキシエタノール（エチレングリコールモノエチルエーテル）、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド

(DMSO)、テトラヒドロフラン (THF)、および水等が挙げられる。

【0010】請求項2の発明は、請求項1記載の電池において、前記絶縁性物質粒子がゼオライトであることを特徴とする電池を提供する。ゼオライトとは一般的に結晶性のアルミノケイ酸塩であり、天然物および合成されたゼオライトを合わせた一般式として次のように表わされる；

$(M^I, M^{II}_{1/2}) \cdot (Al_n Si_m O_{2(n+m)}) \cdot x H_2O$   
ただし、 $n \geq m$

$M^I$ は1価の陽イオンとなる原子および原子団を表わし、例えばLi、Na、K、Tl、 $(CH_3)_4N$ 、 $(C_2H_5)_4N$ 、 $(C_3H_7)_4N$ 、 $C_7H_{15}N_2$ 、 $C_8H_{16}N$ が挙げられる。 $M^{II}$ は2価の陽イオンとなる原子および原子団を表わし、例えばCa、Mg、Ba、Sr、 $C_8H_{18}N_2$ が挙げられる。これら $M^I$ と $M^{II}$ イオンはそれらの一部または全部を他の陽イオンで可逆的に交換できる性質をもっている。また、同一構造のゼオライトであっても、Si/Al比は異なる場合が多く、さらに $H_2O$ 含有量も温度と湿度の変化に伴って変化するので、ゼオライトは不定比化合物であるといえる。さらに、ゼオライトは必ずしもアルミノケイ酸塩ではなく、AlまたはSiをBe、B、Ga、Cr、Fe、Ge、Ti、Pなどの他元素で全てもしくは一部置換した既知ゼオライト構造をもつものも存在する。

【0011】ゼオライトの構造的特徴は、その構造内にさまざまな孔径をもつトンネル状の隙間が存在することであり、ミクロの結晶質多孔体であるといえる。この孔中に電解質が取り込まれることによってゼオライトからなるセパレータ中のイオン伝導度が増加し電池性能の向上につながったり、さらに、この孔中に電池内に生成した副生成物を吸着させて電池性能の劣化を防ぐことができたりする。

【0012】請求項3の発明は、請求項1または2記載の電池において、前記正極活物質はリチウムを含有する複合酸化物であり、前記負極はリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであり、電解液は非水溶媒に電解質を溶解させたものであることを特徴とする電池を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態としては、非水系電解液を使用した二次電池が挙げられ、前述したように、特にリチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、電気化学的にリチウムをイオン状態で吸蔵・放出し得る炭素質材料（コークス、グラファイト、非晶質カーボン等）、非晶質の無機物材料（ $SnO \cdot SiO_2$ 等）が挙げられる。

【0014】正極活物質としては、例えば、層状構造を有し電気化学的にリチウムをイオン状態で吸蔵・放出し得る $Li_xCoO_2$  ( $0 < x \leq 1.1$ )、 $Li_xNiO$

$2$  ( $0 < x \leq 1.1$ )、 $Li_xNi_yCo_{(1-y)}O_2$  ( $0 < x \leq 1.1$ ,  $0 < y < 1$ )、及び $Li_xMn_yO_4$  ( $0 < x \leq 1.5$ ,  $1.66 < y \leq 2$ )等のリチウム複合金属酸化物等が挙げられる。

【0015】また、非水系電解液としては、特に限定されないが、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2N \cdot Li$ 等の電解質を単独または2種以上を混合して非水溶媒に溶解した非水系電解液を使用することができる。

10 非水系電解液中の電解質濃度は0.1~2.5mol/lであることが好ましい。使用される非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、いずれかが単独で、または2種以上混合して（例えば、誘電率の高い溶媒と粘度の低い溶媒を混合して）使用されるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

20 【0016】電池構造としては、例えば、図1に示す電池層10を単位に電極およびセパレータが捲回されている電極板積層体を電池缶に収納し、この電池缶内に非水系電解液を封入したものが挙げられる。電池層10は、アルミニウムからなる集電体箔11aの片面に、リチウム含有複合酸化物を含む材料が正極活物質層11bとして塗布された正極11と、銅からなる集電体箔12aの片面に、炭素粒子を含む材料が負極活物質層12bとして塗布された負極12と、正極活物質層11bと負極活物質層12bとの間に介装されたセパレータ（絶縁性物質粒子集合体層）13A、13Bと、正負極の集電体箔11a、12aの間に介装される絶縁膜14で構成されており、セパレータ13Aは正極活物質層11bの表面に、セパレータ13Bは負極活物質層12bの表面にそれぞれ固定されている。

30 【0017】そして、図2に示すような、正極11にセパレータ13Aが固定された正極帯状体1と、図3に示すような、負極12にセパレータ13Bが固定された負極帯状体2を下記の方法で作製し、これらを両セパレータ13A、13Bが向かい合うようにするとともに、両集電体箔11a、12a間に絶縁膜14が配置されるようにし、さらに正極側を外側にして捲回することにより電極板積層体を作製する。

40 【0018】以下、本発明の実施形態について、実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0019】

【実施例】

（正極の作製）正極活物質として $LiCoO_2$ 、フィラーとしてリン片状グラファイトおよびアセチレンブラック、バインダーとしてフッ素ゴムを用意した。これら

を、 $\text{LiCoO}_2$ ：リン片状グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：2.5：2.5：1.98（重量比）となるように、酢酸エチルと2-エトキシエタノールの混合溶媒（体積比で、酢酸エチル：2-エトキシエタノール＝1：3）中に添加し、混合することによりペースト状にした。

【0020】このペーストを、厚さ15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体箔）11a上に塗布し、乾燥した後にプレスを施すことにより、厚さ87 $\mu\text{m}$ の正極活物質層11bを形成した。

（負極の作製）負極活物質としてメソフェーズピッチカーボンファイバグラファイトおよびリン片状グラファイト、分散剤としてカルボキシメチルセルロース、バインダーとしてラテックスを用意した。

【0021】これらを、メソフェーズピッチカーボンファイバグラファイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝90：10：1.4：1.8（重量比）となるように、精製水中に添加し、混合することによりペースト状にした。このペーストを、厚さ12 $\mu\text{m}$ の銅箔（集電体箔）12a上に塗布し、乾燥した後にプレスを施すことにより、厚さ81 $\mu\text{m}$ の負極活物質層12bを形成した。

（セパレータ（絶縁性物質粒子集合体層）の作製）絶縁性物質粒子として、

（実施例1）ゼオライト-A〔比表面積140 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径2 $\mu\text{m}$ 〕

（実施例2）ゼオライト-L〔比表面積320 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径1 $\mu\text{m}$ 〕

（実施例3）ゼオライト-Y〔比表面積790 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径2 $\mu\text{m}$ 〕

を用意した。また、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）の粉体〔呉羽化学工業（株）製〕を、溶媒としてN-メチルピロリドン（NMP）を用意した。

【0022】そして、ゼオライト：PVDF＝100：5（重量比）となるように粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混合し、固形分率56.8%のスラリーを得た。このスラリーを、ダイコーターを用いて正極活物質層11bおよび負極活物質層12bの上に均一に塗布し、これを120℃の乾燥炉中で2分間乾燥することにより、厚さ12 $\mu\text{m}$ の絶縁性物質粒子集合体\*

\*層からなるセパレータ13Aを正極活物質層11b上に、13Bを12b上に固定した。

（電池の組立）上記のように作製した絶縁性物質粒子集合体層が固定された電極を、正極については幅38.75mm、負極については幅40.25mmの電極帯状体とした。そして、長さ62.0cmの正極帯状体1、長さ59.8cm負極帯状体2を12 $\mu\text{m}$ 厚ポリプロピレンフィルムの絶縁膜14とともに捲回し、電池缶サイズが直径17mm、高さ5cmである円筒型リチウムイオン二次電池を組み立てた。ここで、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）：ジエチルカーボネート（DEC）＝1：1（体積比）の混合溶媒に1.0mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用いた。

（電池の充放電）以下の条件で20℃恒温槽中において、組み立てた電池の充放電を行った。

充電：

1サイクル目 上限電圧4.2V、電流密度1.0 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で、トータル6時間の定電流定電圧充電

2～100サイクル 上限電圧4.2V、電流密度3.0 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で、トータル3時間の定電流定電圧充電放電：

15サイクル目以外 電流密度1.5 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で、終始電圧2.7Vまでの定電流放電

15サイクル目のみ 電流密度9.0 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で、終始電圧2.7Vまでの定電流放電

ここで、14サイクル目と15サイクル目の間の放電容量変化率、および、1サイクル目放電容量を基準とした100サイクル目放電容量の容量維持率に着目した。放電容量変化率が急速放電特性、容量維持率がサイクル特性を示す指標となる。

【0023】なお、比較例として、

（比較例1）絶縁性物質粒子として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 〔比表面積80 $\text{m}^2/\text{g}$ 〕を用いて、実施例と同様にして絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータ

（比較例2）リチウムイオン二次電池で従来よりセパレータとして使用されている25 $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン製微多孔膜を用いた以外は実施例と同様にして検討を行った。

【0024】結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	14→15サイクル目 放電容量変化率(%)	100サイクル目 容量維持率(%)
実施例1	-7.1	92
実施例2	-6.8	93
実施例3	-6.1	93
比較例1	-10.7	92
比較例2	-11.0	80

【0026】表1からわかるように、本発明のゼオライ トからなる絶縁性物質粒子集合体層をセパレータとした

電池は、 $Al_2O_3$ からなる絶縁性物質粒子集合体層をセパレータとした電池と比較して、サイクル特性ではほぼ同等であるが、急速放電特性に優れている。また、本発明のゼオライトからなる絶縁性物質粒子集合体層をセパレータとした電池は、従来使用されている $25\mu m$ 厚のポリエチレン製微多孔膜をセパレータとした電池よりも、急速放電特性とサイクル特性の両面で優れている。

【0027】なお、前記実施形態では、絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータを、正極活物質層11bと負極活物質層12bの両方に固定しているが、いずれか一方のみに固定してもよい。また、前記実施形態では、正極および負極とも、集電体箔の片面のみに活物質層を形成し、その活物質層の上に絶縁性物質粒子集合体層を形成しているため、正負の集電体箔間に絶縁膜14を介装している。しかしながら、本発明の電池はこのような構成に限定されず、図4に示すように、正極および負極とも集電体箔11a、12aの両面に活物質層11b、12bを形成し、正極の両活物質層11bの上に絶縁性物質粒子集合体層13を固定してもよく、このようにすれば正負集電体箔同士が接触しないため、図1の場合のように絶縁膜14を介装する必要がなくなる。また、図5に示すように、負極の両活物質層12bの上に絶縁性物質粒子集合体層13を固定してもよい。

【0028】また、図6に示すように、正極および負極とも集電体箔11a、12aの両面に活物質層11b、12bを形成し、正極および負極とも両活物質層11b、12bの上に絶縁性物質粒子集合体層13A、13Bを固定してもよい。また、前記実施形態では、捲回型の電極板積層体を有する電池について述べているが、これに限定されず、本発明は積層型、多数積層型、九十九折り型等の従来より公知である他の構造の電極板積層体を有する電池についても適用可能である。

【0029】また、前記実施形態においては、リチウムイオン二次電池について説明したが、本発明は、これ以外の非水電解液系二次電池および非水電解液系一次電池

についても適用可能である。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、急速放電特性およびサイクル特性に優れた電池が作製できる。特に、請求項2および3の電池は上記効果が明確に得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の一実施形態であるリチウムイオン二次電池について、その電極板積層体の単位となる電池層を示す断面図である。

【図2】前記電池層を構成する正極帯状体を示す断面図である。

【図3】前記電池層を構成する負極帯状体を示す断面図である。

【図4】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

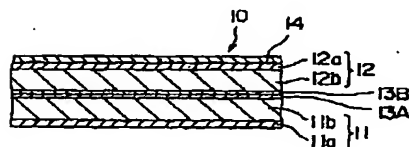
【図5】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

【図6】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

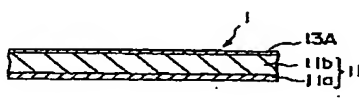
#### 【符号の説明】

- |     |                    |
|-----|--------------------|
| 1   | 正極帯状体              |
| 2   | 負極帯状体              |
| 10  | 電池層                |
| 11  | 正極                 |
| 11a | 正極側の集電体箔           |
| 11b | 正極活物質              |
| 12  | 負極                 |
| 12a | 負極側の集電体箔           |
| 12b | 負極活物質              |
| 13  | セパレータ（絶縁性物質粒子集合体層） |
| 13A | セパレータ（絶縁性物質粒子集合体層） |
| 13B | セパレータ（絶縁性物質粒子集合体層） |
| 14  | 絶縁膜                |

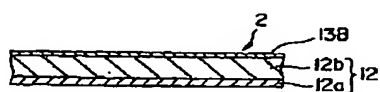
【図1】



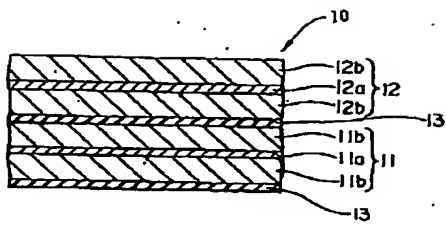
【図2】



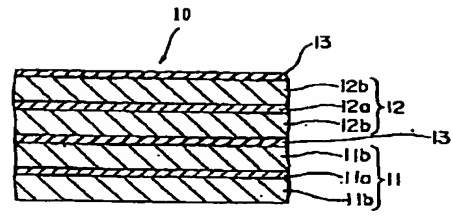
【図3】



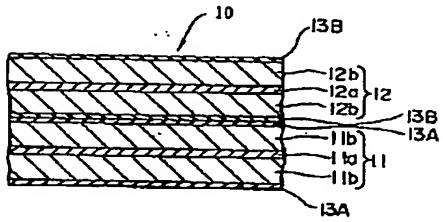
【図4】



【図5】



【図6】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**